

10/018732

PCT/JP00/04000

JP00/4006

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

19.06.00

04 AUG 2000

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 7月30日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第216585号

出願人

Applicant (s):

鐘紡株式会社

REC'D 04 AUG 2000

WIPO PCT

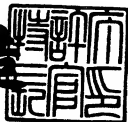


PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

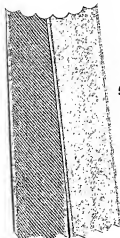
2000年 7月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3057464



【書類名】 特許願

【整理番号】 P110730-01

【提出日】 平成11年 7月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D01F 6/92

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市北区梅田一丁目2番2号 カネボウ合繊株式会社  
内

【氏名】 吉田 広治

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市北区梅田一丁目2番2号 カネボウ合繊株式会社  
内

【氏名】 小椋 東一

【特許出願人】

【識別番号】 000000952

【氏名又は名称】 鐘紡株式会社

【代表者】 帆足 隆

【電話番号】 03-5446-3575

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010205

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリ乳酸組成物モノフィラメントおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主としてポリ乳酸組成物からなる繊維であって、原料となるポリ乳酸組成物が、L体が95%以上であり、相対粘度が2.7~3.9であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Sn（錫）の含有量が30ppm以下であり、直鎖状のポリ乳酸組成物であることを特徴とするモノフィラメント。

【請求項2】 主としてポリ乳酸組成物からなる繊維であって、原料となるポリ乳酸組成物が、L体が95%以上であり、重量平均分子量Mw：12万~22万、数平均分子量Mn：6万~11万であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Sn（錫）の含有量が30ppm以下であり、直鎖状のポリ乳酸組成物であることを特徴とするモノフィラメント。

【請求項3】 主としてポリ乳酸組成物からなるモノフィラメントであって沸水収縮率が10.0%以下、引張強度が4.0g/d以上、伸度が40.0%以下、複屈折率 $\Delta n = 0.0320$ 以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載のモノフィラメント。

【請求項4】 主としてポリ乳酸組成物からなるモノフィラメントを製造するに際して、請求項1乃至2に記載のポリ乳酸組成物を用い、220~250℃で紡糸し、70~100℃、延伸倍率6.0倍以上で延伸し、100~150℃で熱処理することを特徴とするポリ乳酸組成物からなるモノフィラメントの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、実用上十分な物性値を有するポリ乳酸組成物からなるモノフィラメント及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、ポリ乳酸組成物よりなるモノフィラメント並びにその製造する方法は開

示されているが、研究レベルでの技術が多く、工業的に生産するための条件については、ほとんど明らかにされていなかった。

【0003】

しかしながら、例えばポリ乳酸組成物からなる繊維、中でもモノフィラメントの場合、原料となるポリ乳酸の組成の検討、ポリマー重合度の規定、モノマー量、触媒、分子構造など、更には、モノフィラメントについての熱収縮特性等は、実生産や実用上、極めて重要なファクターとなる。

【0004】

特開平7-90715には、脂肪族ポリエステル溶融紡糸時のポリマーの粘度とポリマーの改質方法が示されているものの、上述のような、実際の生産現場において必要とされる諸条件は殆ど明らかにされていなかったため、実用に耐えるポリ乳酸モノフィラメントを得ることは、事実上不可能であるというのが現状であった。

【0005】

【本発明が解決しようとする課題】

本発明は、特定の物性のポリ乳酸組成物を用いることにより、生産性に優れかつ実用性に供することのできるポリ乳酸組成物モノフィラメントを提供するものであり、さらに詳しくは良好な熱収縮特性、引張強度を有しなおかつ加工安定性を有するポリ乳酸組成物モノフィラメントとその製造方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記の課題を解決するものであり、主としてポリ乳酸組成物からなる繊維であって、原料となるポリ乳酸組成物が、L体が95%以上であり、相対粘度が2.7~3.9であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Sn（錫）の含有量が30ppm以下であり、直鎖状のポリ乳酸組成物であるモノフィラメント、または、原料となるポリ乳酸組成物が、L体が95%以上であり、重量平均分子量Mw：12万~22万、数平均分子量Mn：6万~11万であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Sn（錫）の含有量が30ppm以下であり

、直鎖状のポリ乳酸組成物である該モノフィラメント、沸水収縮率が10.0%以下、引張強度が4.0g/d以上、伸度が40.0%以下、複屈折率 $\Delta n = 0.0320$ 以上である該モノフィラメント、並びに220~250℃で紡糸し、70~100℃、延伸倍率6.0倍以上で延伸し、100~150℃で熱処理することによって該ポリ乳酸モノフィラメントを製造する方法によって達成されるものである。

【0007】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明におけるポリ乳酸組成物はL-乳酸、D-乳酸あるいは乳酸の2量体であるL-ラクチドやD-ラクチドあるいはメソラクチドを原料とするものであるが、L-体の比率が95%以上のものであることが肝要である。これはD-体の比率が増加すると非晶構造となり、紡糸・延伸で配向結晶が進まず得れる繊維の物性が劣るためである。特に、引張強度が著しく低下し、一方熱収縮率が大きくなり実用上使用することは不可能だからである。

【0008】

本発明におけるポリ乳酸組成物は、その相対粘度( $\eta_{rel}$ )が2.7~3.9である。この範囲より低いとポリマーの耐熱性が悪くなり十分な引張強度を得ることができず、逆に高くなると紡糸温度を上げる必要があり紡糸時の熱劣化が大きいからである。

相対粘度( $\eta_{rel}$ )の好ましい下限は3.1である。また、好ましい上限は3.7である。

【0009】

紡糸における相対粘度の低下率は、低いものほど良く、7%以下であることが好ましい。7%以下の場合、紡糸時のポリマーの分解がほとんどなく紡糸時の糸切れ等の発生もないため、紡糸性が良く延伸工程での引張強度を大きくすることができるからである。

【0010】

本発明におけるポリ乳酸組成物は、その重量平均分子量 $M_w$ が好ましくは12万~22万であり、数平均分子量 $M_n$ が好ましくは6万~11万、さらに好まし

くは、 $M_w$  15万～20万、 $M_n$  8万～10である。分子量がこの範囲にあると優れた紡糸性、十分な引張強度を得ることができるが、この範囲外であると分子量の低下が大きくなり目標とする引張強度が得られないからである。

#### 【0011】

本発明におけるポリ乳酸組成物は、モノマーの含有量が0.5重量%以下、好ましくは0.3重量%以下、さらに好ましくは0.2重量%以下である。本発明に言うモノマーとは後述するGPC分析により算出される分子量1000以下の成分である。モノマーが0.5重量%を超えると操作性が著しく低下する。これは、モノマー成分が熱により分解するためポリ乳酸組成物の耐熱性を低下させるからであると考えられる。

#### 【0012】

ポリ乳酸組成物中のモノマーを少なくするためには、重合反応完了間際に反応槽を真空吸引して未反応のモノマーを取り除く、または重合チップを適当な液体で洗浄する、または固相重合を行うなどの方法がある。

#### 【0013】

本発明におけるポリ乳酸組成物は、ポリマー中のSn（錫）の含有量が30ppm以下であることが必要であり、好ましくは20ppm以下である。Sn系の触媒はポリ乳酸組成物の重合触媒として使用されるが、30ppmを超えると紡糸時に解重合が起きてしまい口金通過圧が短時間で上昇し紡糸操作性を著しく低下させるからである。

#### 【0014】

Sn（錫）の含有量を少なくするためには、重合時に使用する量を少なくしたりチップを適当な液体で洗浄すれば良い。

#### 【0015】

本発明におけるポリ乳酸組成物は、直鎖状のポリマー構造を有することが肝要である。すなわち、分岐構造をほとんど持たないものである。従来の提案では、熔融粘度や重合度を改良する目的でポリ乳酸組成物を重合する際に少量の分岐剤を添加することが行われてきた。しかしながら、ポリ乳酸組成物の分岐構造は通常のモノフィラメント例えばポリエステルモノフィラメントなどに比べてはるか

に紡糸操作性にマイナスに作用することが本発明者等によって確認された。すなわち、分岐構造がわずかでも存在するポリ乳酸組成物は、紡糸時の操作性が悪く分岐構造のないものに比べると引張強度が弱いという問題点がある。

【0016】

分岐構造を排する為には、ポリマーの原料に分岐構造を生成させるもの、3価、4価のアルコールやカルボン酸等を一切利用しないのが良いが、何らかの別の理由でこれらの構造を持つ成分を使用する場合であっても、紡糸操作性に影響を及ぼさない必要最小限度の量にとどめることが肝要である。

【0017】

本発明に用いられるポリ乳酸は、ポリマー重量の5%減少温度であるTG(5%)が、300℃以上であることが好ましい。TG(5%)が高温である程、繊維製造、繊維加工における熱劣化が防止できるからである。

【0018】

本発明のポリ乳酸モノフィラメントには、ポリ乳酸以外の他の一般的な樹脂成分も原料として用いることができるが、生分解性を有するモノフィラメントの場合、脂肪族ポリエステル等の生分解性を有する樹脂原料であることが好ましい。

【0019】

本発明のポリ乳酸組成物モノフィラメントは上記のポリ乳酸組成物ポリマーを従来公知の方法で220~250℃で溶融紡糸した後、水冷却し、以下に示す条件で熱延伸した後、熱処理することにより製造することができる。

【0020】

溶融紡糸の温度は、220~250℃とすることが好ましい。220℃以上では溶融押出しが容易であり250℃以下であると分解が著しく抑制され、高強度のモノフィラメントを得ることが容易となるからである。

【0021】

溶融紡糸したフィラメントは、一定の配向結晶化を形成するために水で冷却しながら所定の温度・倍率で延伸され、その後熱処理されボビンに巻き取られる。未延伸モノフィラメントは、1段または2段以上で熱水中70~100℃、好ましくは85~98℃で延伸される。

【0022】

延伸倍率は6.0倍以上、好ましくは8.0倍以上であり、目的とするモノフィラメントの要求性能により異なり、4.0g/d以上の引張強度と40.0%以下の伸度とを有する繊維が得られるように設定される。熱処理は、沸水収縮率を10.0%以下にするためには、熱処理温度100~150℃とする。好ましくは、120~140℃である。

【0023】

本発明のポリ乳酸組成物モノフィラメントの沸水収縮率は10.0%以下であることが好ましく、さらに好ましくは8.0%以下である。

沸水収縮率が10.0%以下であると、繊維物に加工した場合、熱加工時の収縮が発生し難く、風合いの変化が無いため、実用に好適なものとなり、熱成形成度によって使用することができなくなるというような問題も起きないからである。

【0024】

本発明のポリ乳酸組成物モノフィラメントの引張強度は4.0g/d以上が好ましく、さらに好ましくは5.0g/d以上である。

引張強度が4.0g/d以上であると加工工程でトラブルが発生し難く、最終製品の強度、も充分で、実用上トラブルが発生することもないからである。

【0025】

また伸度は、実用面から40.0%以下が好ましく、さらに好ましくは35.0%以下である。

【0026】

延伸後の複屈折率は、 $\Delta n = 0.0320$ 以上であることが好ましく、さらに好ましくは $\Delta n = 0.0330$ 以上である。 $0.0320$ 以上であると配向が充分進むため、沸水収縮率が適度に抑えられるからである。

【0027】

このようにして得られるモノフィラメントは、生産性に優れかつ実用性に供することのできる良好な熱収縮特性、引張強度を有しなおかつ加工安定性を有する。



【0028】

尚、通常モノフィラメントの単糸繊度は、200d~1000dである。

【0029】

本発明のモノフィラメントは、従来公知の方法により織編物に加工して使用される。

【0030】

【実施例】

次に、本発明を実施例により具体的に説明する。

はじめに、ポリマー物性の分析方法を紹介する。

【0031】

<分子量とモノマー量>

試料を10 mg/mLの濃度になるようにクロロホルムに溶かした。クロロホルムを溶媒としてGPC分析を行い、重量平均分子量 $M_w$ 、数平均分子量 $M_n$ を測定した。検出器はRIを用い、分子量の標準物質としてポリスチレンを用いた。

また、分子量1000以下の成分の割合からポリマー中のモノマー量（重量%）を算出した。

【0032】

<相対粘度  $\eta_{rel}$ >

フェノール/テトラクロロエタン=60/40（重量比）の混合溶媒に試料を1g/dLの濃度になるように溶解し、20℃でウペローデ粘度管を用いて相対粘度を測定した。

【0033】

<Sn含有量（ppm）>

0.5gの試料を硫酸/硝酸により湿式灰化した。これを水で希釈して50mL溶液とし、ICP発光分析法により測定した。

【0034】

<熱安定性>

セイコー電子製のTG/DTA 220Uを使用して、ポリマーの重量が5%

減少した温度をTG (5%) として測定した。

【0035】

＜引張強度の測定＞

島津製作所引張試験機を用い、試料長20cm、速度20cm/min. で引張試験を行い破断強度を引張強度 (g/d) とし、破断伸度を伸度 (%) とした。

【0036】

＜沸水収縮率の測定＞

初期値50cmの試料に初期荷重200mg/dをかけて沸騰水中に15分間浸漬し、5分間風乾した後、次式により沸水収縮率を求めた。

沸水収縮率 (%) = (初期試料長 - 収縮後の試料長) / 初期試料長 × 100

【0037】

＜紡糸時粘度低下率＞

紡糸ノズルから出てきたモノフィラメントの相対粘度 ( $\eta_{rel}$ ) を測定し、次式より求めた。本実施例における溶融ポリマーの滞留時間は約10分である。

紡糸時粘度低下率 (%) = (ポリマー相対粘度 - モノフィラメント相対粘度) / ポリマー相対粘度 × 100

【0038】

＜複屈折率＞

繊維の複屈折率  $\Delta n$  は、浸漬液に  $\alpha$ -プロモナフタリンを用い、ベレックコンベンセーター法にて測定した。

【0039】

実施例1

L-ラクチド96.0%、D-ラクチド4.0%の仕込み比で、オクチル酸スズを重合触媒として定法によりポリ乳酸を重合した。

得られたポリマーは、相対粘度が3.7であり、分子量  $M_w$ : 19.5万、 $M_n$ : 9.4万であり、モノマー量が0.27重量%以下であり、Sn (錫) の含有量が17ppmであり、熱安定性 (5%) は319℃であった。

【0040】

上記ポリマーを、単軸の押出機を使用し220℃で溶融し、口金ノズル1.2 mm×18本から押出した。水冷却バスを通過した後、94℃の熱水で5.5倍に一段延伸、さらに98℃の熱水で1.2倍に二段延伸して130℃の熱風でヒート・セットして500dのモノフィラメントを製造した。

【0041】

得られたモノフィラメントの沸水収縮率が9.3%、引張強度が5.0g/d、伸度が36.0%、複屈折率 $\Delta n = 0.0325$ であった。紡糸時粘度低下率は4%であり、紡糸時のポリマー分解が少ないと考えられるため、糸切れもほとんどなかった。

沸水収縮率が10.0%以下なので、織編物に加工した場合、熱加工時での収縮が発生し難く、風合いの変化が無いため、実用に好適なものであった。また、熱成形温度によって使用することができなくなるといったような問題も起きなかった。引張強度が4.0g/d以上であるため、加工工程でトラブルが発生し難く、最終製品の強度、も充分で、実用上トラブルが発生することもなかった。伸度は40.0%以下であるため、実用上好適であった。

複屈折率が0.0320以上であるため、配向が充分進み、沸水収縮率が適度に抑えられた。

【0042】

#### 比較例1

L-ラクチド、D-ラクチドを原料、架橋剤としてトリメリット酸を0.1モル%加え、オクチル酸スズを重合触媒として定法によりポリ乳酸を重合した。

得られたポリマーは、L体が95.5%であり、相対粘度が3.7であり、分子量 $M_w$ :18.5万、 $M_n$ :9.2万であり、モノマー量が0.18重量%以下であり、Sn(錫)の含有量が16ppmであり、熱安定(5%)は320℃であった。

上記ポリマーを単軸の押出機を使用し220℃で溶融し、口金ノズル1.2 mm×18本から押出した。

水冷却バスを通過した後、94℃の熱水で5.5倍に一段延伸、さらに98℃の熱水で1.2倍に二段延伸して130℃の熱風でヒート・セットして500d

のモノフィラメントを製造したが、架橋ポリ乳酸を含んでいるため、糸切れが多く、紡糸性に劣るものであった。

【0043】

# 実施例 2

L-ラクチド 95.7%、D-ラクチド 4.3% の仕込み比で、オクチル酸スズを重合触媒として定法によりポリ乳酸を重合した。

【0044】

得られたポリマーは、相対粘度が 3.3 であり、分子量  $M_w$ : 17.4 万、 $M_n$ : 9.1 万であり、モノマー量が 0.20 重量% 以下であり、 $S_n$  (錫) の含有量が 16 ppm であり、熱安定性 (5%) は 319℃ であった。

【0045】

上記ポリマーを単軸の押出機を使用し 220℃ で溶融し、口金ノズル 1.2 mm  $\times$  18 本から押出した。水冷却パスを通過した後、94℃ の熱水で 6.0 倍に一段延伸、さらに 98℃ の熱水で 1.5 倍に二段延伸して 130℃ の熱風でヒート・セットして 500 d のモノフィラメントを製造した。

【0046】

得られたモノフィラメントの沸水収縮率は 6.7%、引張強度は 5.8 g/d、伸度は 33.0%、複屈折率は  $\Delta n = 0.0350$  であった。また、紡糸時粘度低下率は 4% であり、紡糸時のポリマー分解が少ないと考えられるため、糸切れもほとんどなかった。

沸水収縮率が 10.0% 以下なので、織編物に加工した場合、熱加工時での収縮が発生し難く、風合いの変化が無いため、実用に好適なものであった。また、熱成形温度によって使用することができなくなるといったような問題も起きなかった。

引張強度が 4.0 g/d 以上であるため、加工工程でトラブルが発生し難く、最終製品の強度も充分で、実用上トラブルが発生することもなかった。

伸度は 40.0% 以下であるため、実用上好適であった。

複屈折率が 0.0320 以上であるため、配向が充分進み、沸水収縮率が適度に抑えられた。

【0047】

【発明の効果】

本発明によれば、実用に耐えるポリ乳酸組成物モノフィラメントを得ることができる。すなわち、耐熱性に優れ、熱劣化による紡糸性の低下がなく物性に優れたポリ乳酸組成物モノフィラメントを得ることができる。

本発明のポリ乳酸組成物モノフィラメントを用いた編織物は、土木建築資材・農園芸資材・水産資材・生活資材などとして使用することが可能である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】生産性に優れかつ実用に供することのできるポリ乳酸組成物モノフィラメントを提供する。

【解決手段】主としてポリ乳酸組成物からなるモノフィラメントであって、原料となるポリ乳酸組成物が、L体が95%以上であり、相対粘度が2.7~3.9であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Sn（錫）の含有量が30ppm以下であり、直鎖状のポリ乳酸組成物であるモノフィラメント、該ポリ乳酸組成物を用い、220~250℃で紡糸し、70~100℃、延伸倍率6.0倍以上で延伸し、100~150℃で熱処理することを特徴とするポリ乳酸組成物からなるモノフィラメントの製造方法。

【選択図】なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000952]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都墨田区墨田5丁目17番4号

氏 名

鐘紡株式会社

